

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-102098
 (43) Date of publication of application : 16.04.1996

(51) Int. Cl.

G11B 7/26

(21) Application number : 05-351299
 (22) Date of filing : 30.12.1993

(71) Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD
 (72) Inventor : ARAI YUJI
 MATSUMOTO TAKANOBU

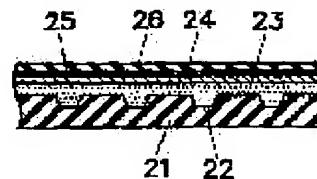
(30) Priority

Priority number : 05120997 ????Priority date : 24.04.1993 ????Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF OPTICAL INFORMATION MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily obtain an optical information medium capable of easily and satisfactorily forming letters and a pattern on the surface of the protective layer of the medium and excellent in recorded part protecting function.
 CONSTITUTION: A recording layer 23 of a coloring material is formed on a platelike transparent substrate 21 and a reflecting layer 24 made of a metallic film is disposed on the recording layer 23. The surface of the reflecting layer 24 is coated with a UV-curing resin and this resin is cured by irradiation with UV to form a protective layer 25. The surface of the protective layer 25 is further coated with a hydrophilic UV-curing resin and this resin is cured by irradiation with UV to form a hydrophilic resin film 26 on which water-base printing ink is fixable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3197419
 [Date of registration] 08.06.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-102098 → (76)

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

3197419

(51)Int.Cl.⁶

G 11 B 7/26

識別記号

531

府内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-351299

(22)出願日 平成5年(1993)12月30日

(31)優先権主張番号 特願平5-120997

(32)優先日 平5(1993)4月24日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72)発明者 新井 雄治

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内

(72)発明者 松本 孝信

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内

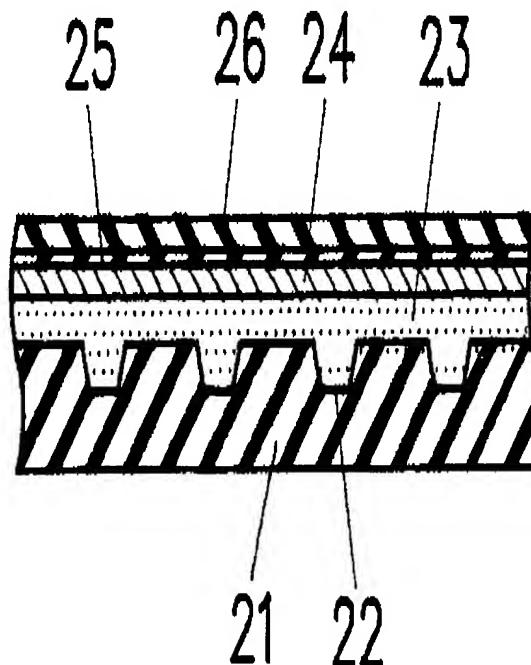
(74)代理人 弁理士 北條 和由

(54)【発明の名称】光情報媒体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】光情報媒体の保護層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ良好に形成することができ、しかも記録部分の保護機能に優れた光情報媒体を容易に得る。

【構成】光情報媒体は、板状の透光性基板21上に色素記録層24が形成され、その上に金属膜からなる反射層24が設けられている。さらにこの反射層24の上に紫外線硬化性樹脂をコーティングし、これに紫外線を照射して硬化させ、保護層25が設けられ。さらに、この保護層25の表面に、親水性紫外線硬化性樹脂膜をコーティングし、これに紫外線を照射して硬化させ、水性の印刷用インクが定着可能な親水性樹脂膜26を形成する。



【整理番号】 0050502-01

【特許請求の範囲】

【請求項1】 板状の透光性基板上に直接または他の層を介して密着されて形成された樹脂からなる保護層を備え、レーザ光により光学的に読み取り可能な情報が再生及び／または記録し得る光情報媒体を製造する方法において、前記保護層を前記透光性基板上に直接または他の層を介して密着させて形成した後、該保護層主面上に水性の印刷用インクが定着可能な親水性樹脂膜を形成することを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項2】 板状の透光性基板上に直接または他の層を介して密着されて形成された樹脂からなる保護層を備え、レーザ光により光学的に読み取り可能な情報が再生及び／または記録し得る光情報媒体を製造する方法において、前記保護層を前記透光性基板上に直接または他の層を介して密着させて形成した後、該保護層主面上に水性の印刷用インクが定着可能な親水性樹脂膜を形成し、該親水性樹脂膜上に水性インクを定着させて表示を施すことを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項3】 前記請求項1または2の光情報媒体において、保護層は、紫外線硬化性インクを塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成されることを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項4】 前記請求項1～3の何れかの光情報媒体において、親水性樹脂膜は、親水性紫外線硬化性インクを塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成されることを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項5】 前記請求項1～4の何れかの光情報媒体において、親水性樹脂膜は、保護層表面の活性が失われないうちに形成することを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項6】 前記請求項2の光情報媒体において、水性インクは、親水性樹脂膜表面の活性が失われないうちに同表面に付着されることを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項7】 前記請求項1～6の何れかの光情報媒体において、親水性樹脂膜の厚みを、保護層より厚く形成することを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項8】 前記請求項1～7の何れかの光情報媒体において、保護層及び親水性樹脂膜形成に用いられるインクとして化する際収縮する硬化性インクを用い、その硬化時の親水性樹脂膜用インクの収縮率が保護層用インクの硬化時の収縮率よりも小さいことを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【請求項9】 前記請求項1～8の何れかの光情報媒体において、親水性樹脂膜は、スクリーン印刷により形成することを特徴とする光情報媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザ光が入射するの

と反対側の面に、印刷インクを用いて印刷が可能な光情報媒体の製造方法に関する。

【0002】

【從来の技術】 現在、オーディオや情報処理等の分野で、コンパクトディスクの名称を有する光情報媒体（以下「CD」と称する。）が広く普及している。このCDは、ポリカーボネート等のドーナツ状の円板からなる透光性基板の上に金やアルミニウム等を蒸着して反射層を設け、さらにその上を紫外線硬化性樹脂等の保護層で覆った構造になっている。そして、データは、前記透光性基板の表面に螺旋状の配列に従って凹凸状のピットを形成することで記録しており、このピットは、透光性基板を成形するときにスタンパー等の型に倣って予め形成しておき、その上に前記の反射層が設けられている。従って、このCDは、製造されたときは、既にデータが記録されており、再生専用の光情報媒体として使用される。

【0003】 このCDは、それに記録された内容を示すインデックス表示や各種のデザインを紫外線硬化性インクや油性インクによって保護層の表面に印刷してある。これらの印刷は、通常、スクリーン印刷、タンポ印刷或はオフセット印刷といった版の転写による印刷手段により行なわれている。これらの印刷手段は、同一パターンを同時に多数印刷する、いわゆる多量印刷に適する印刷手段である。

【0004】 一方、いわゆるカラオケブームに象徴されるように、アマチュアによる自演熱が高まり、その裾野が広がるに伴い、アマチュア演奏家が比較的少数の自作CDを作る活動も盛んになってきた。これらの自作CDは、例えば、プロモーション用、オーディション用、テスト用或は自費出版用等として作られる。特に、レーザーを用いて1回だけ記録することができ、その記録内容をCDプレーヤーで再生できる、いわゆるCD-WO等のワンスライト型の光情報媒体が開発されるに至り、こうした自作CDがより手軽に作ることができるようになった。また、コンピュータの分野においてもいわゆるCD-R ROMが広く普及し、いわゆるワンスライト型の光情報媒体の普及に伴い、CD-WOディスクを用いてユーザーが自作のCD-R ROMを作ることも行われるようになっている。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】 こうして作られた自作CD等の光情報媒体の保護層には、何にも記載されていないか、或は紫外線硬化性インクや油性インクによって共通の文字や図柄が印刷されてるだけであり、パーソナルな情報を光情報媒体に記録する前、或は後に保護層の表面或はレーベルの印刷面に記録内容のインデックスや、さらに必要があればその他のデザインを表示する必要が生じる。

【0006】 しかし、前記の印刷手段は、保護層を設けた後、その製造工程で印刷するものであり、保護層の面

も印刷面も共に疎水性であるために、パーソナルな情報の記録後に保護層の表面に印刷するには過大な設備を要し、個人的に任意の情報を自由に印刷することは困難である。このため、一般に油性のフェルトペン等を用いて保護層の表面に書き込む方法や、ラベル等を貼って表示を施す手段がとられる。しかし、1枚ずつ手で書き込まなければならないため、面倒であると共に、描いたパターンや描画品質にバラツキが出たりするため、体裁が悪く、折角作った光情報媒体の外観を損なうという問題があった。また、特にラベルを貼った場合は、表示面がラベルの厚さだけ盛り上がり、再生や追記の際に光情報媒体の偏心や面ブレ等を招くという問題があった。

【0007】本発明は、このような従来の問題点に鑑み、光情報媒体の保護層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ良好に形成することができ、しかも記録部分の保護機能に優れた光情報媒体を容易に得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、前記第一の目的を達成するため、本発明において採用した手段は、板状の透光性基板上に直接または他の層を介して密着されて形成された樹脂からなる保護層を備え、レーザ光により光学的に読み取り可能な情報が再生及び／または記録し得る光情報媒体を製造する方法において、前記保護層を前記透光性基板上に直接または他の層を介して密着させて形成し後、該保護層主面上に水性の印刷用インクが定着可能な親水性樹脂膜を形成することを特徴とする光情報媒体の製造方法である。さらに、前記光情報媒体の保護層上に親水性樹脂膜を形成し、該親水性樹脂膜上に水性インクを定着させて表示を施すことを特徴とするものである。

【0009】この場合において、本発明の望ましい実施様式は次の通りである。保護層は、紫外線硬化性インクを塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成されることが望ましい。親水性樹脂膜は、親水性紫外線硬化性インクを塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成されることが望ましい。親水性樹脂膜は、保護層表面の活性が失われないうちに形成することが望ましい。水性インクは、親水性樹脂膜表面の活性が失われないうちに同表面に付着することが望ましい。親水性樹脂膜の厚みを、保護層より厚く形成することが望ましい。保護層及び親水性樹脂膜形成に用いられるインクは硬化する際収縮する硬化性インクとし、その硬化時の親水性樹脂膜用インクの収縮率が保護層用インクの硬化時の収縮率よりも小さいことが望ましい。親水性樹脂膜は、スクリーン印刷により形成することが望ましい。

【0010】

【作用】保護層を前記透光性基板上に直接または他の層を介して密着させて形成し硬化させた後、該保護層主面上に水性の印刷用インクが定着可能な親水性樹脂膜を形

成し硬化することにより、それらの層界の結着性は、透光性基板を構成する他の層の層界の結着性よりも良好となる。これにより、光情報媒体の表層の親水性樹脂層の剥がれが起こらず、耐候性が高く、信頼性の高い光情報媒体を得ることができる。

【0011】保護層は、紫外線硬化性インクを塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成されることにより、短時間で成膜することが可能になる。また、親水性樹脂膜は、親水性紫外線硬化性インクを塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成されることにより、その下の紫外線硬化性樹脂層を形成する工程と同様の工程で形成できるため、一連のライン工程で短時間で容易に形成できる。しかも、親水性樹脂膜を設けるときの光情報媒体の反りや偏心等も少なく、記録再生特性の劣化等に有効である。

【0012】親水性樹脂膜を保護層表面の活性が失われないうち、すなわち、紫外線硬化性樹脂中のラジカルな分子が反応または消滅せずに残っている状態のときに形成することにより、なお一層それらの層界の結着性を向上させることができる。これにより、光情報媒体の表層の親水性樹脂層の剥がれが起こらず、耐候性が高く、信頼性の高い光情報媒体を得ることができる。また、水性インクを親水性樹脂膜表面の活性が失われないうちに同表面に付着させることにより、水性インクの定着が確実になり、にじみやかすれを適度な表示を得ることができる。

【0013】親水性樹脂膜をその下層の紫外線硬化樹脂よりも厚みを厚くすると、その表面に筆記具で表示を施すとき、筆圧で光情報媒体を傷めることができない。また、親水性樹脂膜の硬度を、紫外線硬化樹脂の硬度よりも小さくすると、同様にして筆記具の筆圧やプリンタの印字圧で光情報媒体の情報記録部分を傷めることができなく、表示を安全に行うことができる。

【0014】保護層及び親水性樹脂膜形成に用いられるインクとして硬化する際収縮する硬化性インクを用い、その硬化時の親水性樹脂膜用インクの収縮率が保護層用インクの硬化時の収縮率よりも小さくすると、親水性樹脂膜を設けるときの、光情報媒体の反りを防止することができる。親水性樹脂膜は、スクリーン印刷により形成することにより、適宜必要な部分に形成することが可能になる。

【0015】

【実施例】次に、図面を参照しながら、本発明の実施例について具体的に説明する。図1は、光情報媒体をレーザ光が入射する面の裏面側から見たもので、透光性基板21は同図において下面側となっている。この図に示すように、紫外線硬化樹脂層25の表面に親水性樹脂膜26が形成されている。光情報媒体の中心に設けられた孔は、CDプレーヤーに光情報媒体をセットしたとき、スピンドルのクランパーでクランプするためのクランプ孔

4である。

【0016】図2は、前記光情報媒体の例として、いわゆるライトワーン型の光情報媒体の断面を模式的に示している。ポリカーボネート樹脂等からなる透光性基板21の上に螺旋状にトラッキング用の案内溝22が形成され、その上に色素記録層23がコーティングされている。この色素記録層23の上に金、銀、アルミニウム等の金属膜からなる反射層24が形成され、その上に保護層25が設けられている。さらに、この保護層25の上に後述する親水性樹脂膜26が形成されている。

【0017】図4は、このようなライトワーン型の光情報媒体の前記親水性樹脂膜26にインクジェット記録を行う印刷装置の要部構成を示す断面図であり、図3は、このような装置でインクジェット記録を行うときに、光情報媒体2を保持するホルダ31である。

【0018】ホルダ31は矩形であり、その中心に光情報媒体2の外径よりごく僅かに大きな円形の孔33が設けられ、この内側に光情報媒体2の外周縁を保持する段部32が全周にわたって設けられている。この段部3の深さは、光情報媒体2の厚さより僅かに浅い。このため、図3に示すように、親水性樹脂膜26側を上にして光情報媒体2をホルダ31の孔33の中に嵌め込み、光情報媒体2のレーザ光の入射面側の外周部を段部32で支持すると、光情報媒体2は、その親水性樹脂膜26の表面がホルダ31の表面より僅かに上に出るように同ホルダ31に保持される。

【0019】こうしたホルダ31に保持された光情報媒体2を、図4に示す印刷装置の送りテープル41の上に伸せ、ローラ42、43をホルダ31の端の部分に当たる位置に送る。コンピュータ等から印刷信号が印刷装置に入力すると、ローラ42、43の駆動によりホルダ31の送りが開始される。この光情報媒体2がテープル41上を通過する位置の真上に印字ヘッド44が配置され、この印字ヘッド44から印刷用インクの粒を光情報媒体2の親水性樹脂膜26の表面に噴出させ、同膜26の表面に文字や図柄等を印刷する。

【0020】既に述べた通り、図4に示す印刷装置はインクジェット印刷を行なうインクジェットプリンタである。この種のプリンタでは、周知のように、印字ヘッド44に複数本の細い印字ノズルが配列されている。この印字ノズルは、例えば、電気信号により動作する電気熱変換体によって印字ノズル中のインクにバブルを発生させ、ノズル先端からインクを噴出させる。これにより、前述のように、送りテープル41に沿って搬送される光情報媒体2の親水性樹脂膜26の表面上の所定の位置にインクを付着させる。

【0021】光情報媒体2に使用される前記の板状の透光性基板21は、レーザ光に対する屈折率が1.4～1.6の範囲の透明度の高い材料で、耐衝撃性に優れた樹脂が使用される。具体的には、ポリカーボネート、ポ

リオレフイン、アクリル等が例示できるが、これらに限られる訳ではない。透光性基板21は、このような樹脂材料を用いて、例えば、射出成形法等の手段により成形される。図2に示されたように、このような透光性基板21の表面には、スパイラル状の案内溝22または、他の形状によるトラッキングガイド手段を設けておいても良い。このようなトラッキングガイド手段は、通常、スタンバを用い、公知の方法にて形成できる。

【0022】この光情報媒体は、レーザ光により光学的に読み取り可能な情報を記録または再生するための部分か、或は記録した部分の少なくとも何れかを備えており、これは例えば、レーザ光を照射することにより、光学的に情報を再生または記録し得る層や、記録または再生に関与する透光性基板表面或はそれ以外の表面を意味する。例えば、図2に示した前述のライトワーン型の光情報媒体の場合、透光性基板21の上に色素材料をコーティングし、色素記録層23を設け、さらにその上に金銀、アルミニウムの膜をスパッタリング等の手段で形成し、反射層24を形成する。この色素記録層23と反射層24により、情報の記録と再生を可能にする。他方、透光性基板上に光反射層及び保護層が順次積層されたCD等の読み出し専用の光情報媒体では、透光性基板21上に形成されたピット列とそれを覆う反射層により情報の再生を行う。

【0023】記録や再生の方式は、光学的なものであり、レーザ光によるものや光磁気記録再生方式等が一般的である。このような情報の記録や再生は、光情報媒体の片面側から行われ、具体的には透光性基板21の表面側からレーザ光を入射させる等の手段で行われる。他方の面側から光学的な情報の記録や再生は行われない。記録光、再生光としてレーザ光を用いる場合、波長750～830nmのものが一般的であるが、これ以外の波長のレーザ光を使用してもよい。

【0024】さらに、図2に示した色素記録層23や反射層24の他に、他の層を設けることもある。例えば、接着性を向上させるための層等、情報を記録する以外に信頼性を向上させるための層等を設けることもある。また図2では、色素記録層23が透光性基板21上に直接被着されているが、その間に他の層が設けられる場合もある。

【0025】保護層25は、透光性基板21と反対側から受ける物理的または機械的障害に対して情報記録部分を保護する層であり、透光性基板21側と反対側に設けられる。このような保護層25は、耐衝撃性に優れた樹脂が望ましい。例えば、保護層25の硬度は、えんぴつ硬度で2H～7H/Glassが望ましい。また、保護層25の熱変形温度は、80度以上が望ましく、100度以上がより望ましい。保護層25の厚みは、5～10ミクロンの範囲が望ましく、それは材質の異なる複数の層からなるものであっても構わない。

【0026】保護層25は、一般には重合してポリマーとなり得る有機化合物のモノマー及びオリゴマーを塗布後、架橋反応させることによりこれを得ることができる。架橋反応により有機ポリマーとしてこれを得る場合には、作業性の面から分子中にひとつ以上の反応性アクリロイル基(—CH=CH₂)を持つ有機重合化合物のモノマー及びオリゴマーの混合物に反応開始剤、反応触媒を少量加え、メチルエチルケトン、アルコール等の溶剤で液状としたこれらの混合物を塗布し、紫外線もしくは電子線を照射することにより架橋させる方法が有利である。特に、保護層25の形成の際の透光性基板や情報層への悪影響を防止し、短時間で形成できるため、紫外線硬化樹脂が望ましい。

【0027】このような紫外線硬化樹脂は、光情報媒体に用いるものであれば、公知の紫外線硬化樹脂が適用可能である。具体的には、Nビニルピロリドン、トリプロピレンジリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート等の樹脂を例示できる。

【0028】しかし、架橋の方法は前述のような紫外線照射に限られるわけではなく、エポキシ樹脂やウレタン樹脂のように、熱によって架橋が進むものであってもよいし、ジアルコキシシランカップリング剤のように空気中の水分で重合反応が進むものであってもよい。

【0029】こうして得られた架橋物の主鎖及び側鎖は、飽和もしくは不飽和系の直鎖状炭化水素であってもよいし、メラミン、ビスフェノール系等の環状化合物を含んでいてもよい。また、この架橋物の主鎖または側鎖の途中に一個以上のエーテル結合を含むポリエーテル、エステル結合を含むポリエステル、ウレタン結合を含むポリウレタン、イオン結合を含むアイオマー、アミド結合を含むポリアミド、イミド結合を含むポリイミド、スルホン結合を含むポリスルホン、スルフィド結合を含むポリスルフィド等に例示されるその他の結合を含んでいてもかまわない。これらの結合をふたつ以上含む共重合化合物であってもよいし、ブロックポリマーであってもかまわない。

【0030】これらの架橋物の防湿性を向上させるために、側鎖にフルオロカーボン等を含んでいてもよいし、ハログン化水素による劣化を防止するためにエポキシ樹脂を含んでいてもよい。保護層25と光反射層24や親水性樹脂膜26との密着性を向上させるために、前記架橋物の側鎖にヒドロキシル基、カルボキシル基、アクリル基、アミノ基、酢酸ビニル基等を含んでいてもよいし、主鎖または側鎖に塩基酸が含まれていてもよい。

【0031】保護層25の形成の際には、塗布中に樹脂とその反応剤、反応開始剤等のほかに、塗布性を向上させるために、溶剤、希釈剤が含まれていてもよい。また、塗膜の安定化を図るために、レベリング剤や、可塑剤、酸化防止剤、帶電防止剤、等が含まれていてもよ

い。必要に応じて、顔料や染料により着色してあってもかまわない。

【0032】樹脂の硬化は、架橋構造の架橋密度ないしは反応性アクリル濃度によってこれを変えることができ、主鎖となり得るオリゴマー自体の分子回転の自由度によつても変わってくる。この保護層25の硬化の際の収縮率を低くすると、これを硬化させた後に、樹脂の歪みが残らないようにヒートサイクル試験を行つたときでも、保護層25に割れが生じにくくなる。機械的強度を考慮すると、この収縮率は12%以下が望ましく、さらには10%以下がより望ましい。

【0033】なお、保護層25は、塗布等の手段によらず、樹脂材料を光反射層24の上に張り合わせて形成することもできる。また、材質も有機化合物に限らず、無機物をスパッタ法あるいは蒸着法等公知の手段により形成してもよい。さらに、光反射層24と保護層25との間に、光反射層24の酸化を防止する耐酸化層を介在させることもできる。

【0034】本発明では、このような光情報媒体において、読み取りレーザ光入射側と反対側の面に印刷用インクが定着できるように、親水性樹脂膜26を形成する。この親水性樹脂膜26とは、水性のインクを滴下し、30分後に手で触れてもインクがにじまない程度にそのインクを定着するのに充分な親水性を有する紫外線硬化性の樹脂膜である。すなわち、インクの乾燥により単にインクが付着した状態ではなく、容易に消すことができない程度にインクが定着可能な膜をいう。親水性樹脂膜26上に印刷されたインクは、その付着面積を縮小することなく、親水性樹脂膜26の表面に定着する。

【0035】例えば、図2に示すように、保護層25の表面に親水性の樹脂をコーティングし、薄い親水性樹脂膜26を形成することで、その表面に印刷用インクが定着できるようにする。このような親水性樹脂の例としては、例えば、ポリエチレンオキサイド(polyethylene oxide)、ポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol)、ポリビニルメチルエーテル(polyvinyl methyl ether)、ポリビニルホルマール(polyvinyl formal)、カルボキシビニルポリマー(carboxyvinyl polymer)、ヒドロキシエチルセルロース(hydroxyethyl cellulose)、ヒドロキシプロビルセルロース(hydroxypropyl cellulose)、メチルセルロース(methyl cellulose)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(sodium carboxymethyl cellulose)、ポリビニルピロリドン(polyvinyl pyrrolidone)、モルホリン(morpholine)、ケトンホルムアルデヒド、スチレン/無水マレイン酸共重合物、セラック、デキストリン、ポリ(アクリル酸ピロリ

ドニルエチルエステル)、ポリアクリル酸及びその金属塩、ポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、ポリフタル酸、酢酸セルロースヒドロキシジエンフタレート、例えば幹鎖がメチルメタクリレートで側鎖がN—メチローラクリルアミドからなるLH—40(綜研化学社製)のようなグラフトプリマー類、水溶性アルキッド、水溶性ポリエステル、水溶性ポリエポキシ、ポリアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリ酢酸ビニルのケン化物、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、アラビアガム、グアガム、アルギン酸ソーダ等を挙げることができる。これらの親水性樹脂を少なくとも1種以上を用意し、下記に述べる光重合モノマーや光開始剤、また、必要に応じて他の添加剤を配合してコーティングする。

【0036】これらの樹脂は、光情報媒体の耐候性、耐水性、反り等の信頼性や製造性を考慮し、配合バランスを調整して混合する。親水性樹脂の添加量は、5重量%以上、溶解限度(例えば50重量%)程度が考えられるが、5~20重量%の範囲とすることが望ましい。多すぎると耐水性が悪くなり、印刷作業性も悪化しやすくなる。少くなすぎると、インクのぬれ性が悪くなり、印刷後のかすれが生じやすくなる。

【0037】前記親水性樹脂には、光重合モノマーを添加することが望ましい。また、前記の樹脂に代えて、親水性の光重合モノマーを用いてもよい。親水性の光重合モノマーとして、例えば、ポリエーテル変性モノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド誘導体、アミノ基を有するモノ(メタ)アクリレート、水酸基を有するモノ(メタ)アクリレート、リン酸基を有するモノ(メタ)アクリレート、含窒素環状ビニルモノマーのうちから選択される少なくとも1種のモノマーが挙げられる。具体的には、ジメチルアクリルアミド(SN-SX—2833:サンノブコ社製)、ポリエチレン、グリコール単位をもつモノ(メタ)アクリレート、アルキル置換(メタ)アクリルアミド、アルコキシ変性(メタ)アクリルアミド、メチロール変性(メタ)アクリルアミド、N、N—ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N—ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルモノ(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性リン酸モノ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性リン酸モノ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、N—ビニルオキサソリドン、N—ビニルサクシミド、N—ビニルピロリドン、N—ビニルカプロラクタムのうちから選択される少なくとも1種のモノマーが挙げられる。また、光硬化性向上のた

め、多価アルコール及びそのアルキレンオキサイド付加物の(メタ)アクリル酸エステル類、多価アルコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等を使用する。これらを適宜50~100重量%程度添加する。

【0038】これらに光開始剤を配合し、紫外線硬化性樹脂とする。光開始剤として具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンゾイルベンゾエート、ベンジルジメチルケタール、1—ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン類、ベンジル、2—エチルアントラキノン、メチルベンゾイルホルメート、ジアセチル等が例示できる。これらの光開始剤を、適宜1~8重量%程度、望ましくは2~6重量%添加する。開始剤が多すぎると印刷作業性も悪化しやすくなり、少くなすぎると、硬化時間が長いため生産性が低くなったり、或は紫外線硬化性が得られない。なお、粘度調整のため、光重合モノマーに前記の樹脂を混合してもよい。

【0039】前記親水性樹脂材料中に、別に添加剤を配合することもできる。例えば、吸水性顔料、潤滑剤、消泡剤、表面張力調整剤等を配合することも望ましい。具体的には、微粉シリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、亜鉛華、コロイダルシリカ、カーボンブラック、ベンガラ等の無機顔料、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、メチルセルロース等の微粉末、特殊コーティングにより、アミド系アクリレート等に不溶とされたポリビニルピロリドン、アクリル酸ビニルアルコール共重合体(スミカゲルSP—510:住友化学製)、コラーゲン粉末等の有機顔料、アニオン系またはノニオン系の公知の潤滑剤(ノブコ2272RSN、ノブコウェット50、ノブコウェットSN20T:いずれもサンノブコ製)、消泡剤(ノブコ8034:サンノブコ製、デヒドラン1620:ヘンケル製、AD9301:三菱レーション製)、表面張力調整剤(ペレノールs43、同s5:ヘンケル製)、ポリエチレンイミン(SP103:日本触媒(株))等の増粘剤を例示することができる。

【0040】添加剤としての吸水性顔料は、インクの印刷性の調整や親水性膜形成の際の作業性等を調整するという役割を果たす。潤滑剤は潤滑性を向上させ、流動性を調整し、低起泡性のものを得ることができ、スクリーン印刷等の光情報媒体の製造工程における他の層形成工程と同様の設備にて形成することができる。消泡剤や表面張力調整剤は、ムラなく塗膜を形成することができる。

【0041】顔料により、親水性樹脂膜26を不透明または濁色としたり着色することも可能である。このようにすることにより、インクの色や印刷の程度に応じて適した光情報媒体を選択することができ、美観の向上を図ることができる。また、保護層下に設けられた層の色彩

を活用して、いわゆるヌキ部分を形成することにより浮き彫り模様とすることも可能である。

【0042】親水性樹脂膜26の厚みは、光情報媒体としての記録再生特性に影響が生じることを防止するため5～30ミクロンの範囲とすることが望ましい。このような膜厚は、上記の材料を適宜配合して粘度等を調整することにより得ることができる。また、親水性樹脂膜26は、保護層25の厚みよりも厚くすることにより緩衝効果を高めることができる。

【0043】親水性樹脂膜26は紫外線硬化樹脂かなる保護層25の上に形成することが望ましい。特に、保護層25としての紫外線硬化樹脂膜を成膜した直後、その表面の活性が失われないうち、すなわち、下地となる紫外線硬化樹脂が完全に硬化する前に、親水性樹脂膜26を形成することにより、それらの層界が一体となって接着性を向上させることができる。

【0044】親水性樹脂膜26と保護層25との層界の接着性は、透光性基板を構成する他の層の層界の接着性よりも良好であることが望ましい。このような接着性は、保護層25を形成する紫外線硬化性樹脂材料とその上の親水性樹脂材料との組み合せを適宜選択し、前記のような成膜法を採用することで得ることができる。例えば、透光性基板上に色素記録層23と金属反射膜24とを有し、反射膜24上にエポキシ樹脂、アクリル樹脂等の紫外線硬化樹脂からなる保護層25を設けた図2に示すような光情報媒体の場合、親水性樹脂膜26として、アミド系アクリレート及びポリビニルピロリドンを含む親水性樹脂膜を設けることで、前述のような接着性が得られる。保護層25と親水性樹脂膜26との層界の接着性が良いと、親水性樹脂膜26を保護層25の表面の一部にのみ形成しても剥がれ難く、保護層25と共に光情報媒体の保護機能を発揮する。さらに、光情報媒体の反りや剥がれ等が少なくなり、記録や再生の特性が劣化するものが防止される。

【0045】光情報媒体の反り等を防止するため、親水性樹脂膜26の形成時の収縮率が保護層25を形成する紫外線硬化樹脂の乾燥時の収縮率よりも小さいものが望ましい。また、筆圧や印字圧等に対する光情報媒体の保護の観点から、親水性樹脂膜26の硬度は、保護層25の硬度よりも小さく、例えば、えんぴつ硬度で前述した保護層25の硬度2H～7H/G r a s sより小さいことが望ましい。このような収縮率や硬さとするには、保護層25を形成する紫外線硬化樹脂及びその上に形成される親水性樹脂膜26に配合されるモノマーの官能基の数に依存するので、配合材料の物性に応じ、親水性樹脂として単官能モノマーまたは官能基が2程度のモノマーを適宜選択することにより得ることができる。このようにすることにより、反り、剥がれ等の光情報媒体としての信頼性低下を防止でき、安定した記録や再生ができる。

【0046】親水性樹脂膜26は、保護層25の全表面にわたって設けてもよいが、例えば、図1に示すように、保護層25の内外周の縁部を除いて設けることもできる。親水性樹脂膜26の表面には、微細な粗面とするのがよく、この微細表面状態により、保護層25の表面2に印刷インクが付着したとき、微細な凹部に印刷インクが保持されて定着する、いわゆる投錨効果が付与される。また、粗面によって親水性樹脂膜26の表面積が増大され、インク吸收を促進することができる。

【0047】ここにいう粗面とは、水性インクに対する接触角が粗面としない場合よりも小さいものをいい、望ましくは触針式表面粗さ測定器による平均粗さ(R_a)が $2.0 \sim 0.1 \mu m$ 程度がよい。この表面粗さの水性インクに対する効果は、膜の物性により多少の違いがあるものが、総じて、表面粗さが小さい場合には、ファインラインは解像度良好に描くことができるものの、ベタにインクを形成した場合にかすれが生じる恐れがあり、表面粗さが大きすぎると、ファインラインもベタも共ににじみやすい。特に、平均粗さ(R_a)を $1.0 \sim 0.5 \mu m$ 程度とすることにより、ファインライン印刷もベタ印刷も共に実用上良好に印刷することができる。

【0048】このような親水性樹脂膜26の微細な粗面は、保護層25の表面に親水性樹脂をグラビア塗工することで形成できるが、例えば、保護層25の表面2にフィラーを混合した樹脂をスクリーン印刷やスピンドルティングによりコーディングすることで形成することもできる。例えば親水性樹脂中に、フィラーとして有機または無機顔料を分散すると、容易に粗面を形成でき、その投錨効果も大きい。顔料の粒径は、 $1 \sim 10 \mu m$ 程度が適当であり、特に $3 \sim 5 \mu m$ の大きさであると、ベタ印刷性が良好になる。

【0049】親水性樹脂膜26の表面に印刷する場合は、同膜26を形成した後、その表面の活性が失われないうちに印刷を行うと、インクの定着性が良好となる。また、親水性樹脂膜26を形成してから暫く経過した後でも、同膜26の表面をプラズマ処理すると、同膜26の表面が活性化され、同表面へのインクの定着性がさらに向上する。具体的には、真空状態の希薄不活性ガス雰囲気中にこの光情報媒体を配置し、このガス中でプラズマを発生させて処理する。このように処理すると、処理された表面に付着したインクの表面張力が小さく、インクの接触角が小さくなり、いわゆるインクの濡れ性が向上する。この表面へのインクの印刷は、プラズマ処理後、なるべく早く行なうことが望ましい。なお、本発明の光情報媒体に適用可能なインクは、水性インクであることが望ましいが、油性インクや紫外線硬化インク等であっても良い。

【0050】既に述べた通り、親水性樹脂膜26の表面2に文字等を印刷する場合、筆記やスクリーン印刷等によることもできるが、特にインクジェットプリンターで

印刷するのがよい。周知の通り、インクジェットプリンターは、パーソナルコンピューター等のプリンターとして用いられており、コンピューターで作成した印刷文字や印刷図柄を前記親水性樹脂膜26の表面に繰り返し印刷することが可能である。従って、比較的少數の光情報媒体に一定の文字や図柄を印刷するのに適している。また、印刷に際して打撃等の機会的な衝撃や印刷インクの定着のための熱等を加える必要がないため、光情報媒体に損傷を与えることもない。同様にして、ノズル部分をヒーター加熱するバブルジェット方式により、インク粒子を作成し印刷する、いわゆるバブルジェット方式にも適応できる事は言うまでもない。

【0051】次に、本発明の具体的な実施例を述べる。スタンパによりスパイアル状にトラッキングガイドを行うための幅0.8μm、深さ0.08μm、トラックピッチ1.6μmのガイド溝が直径の4.6～11.7mmφの範囲に形成された外形12.0mmφ、内径1.5mmφ、厚み1.2mmのポリカーボネート透光性基板(ユーピロン：三菱ガス化学製)を用意する。この透光性基板の硬さは、えんぴつ硬度HBであり、熱膨張係数は20～120°Cにおいて6×10-5/Cであった。

【0052】0.65gの1、1、ジブチル3、3、3、3、テトラメチル4、5、4、5、ジベンゾイントリカーボシアニンパークロレート(日本感光色素研究所製)をジアセトンアルコール10mlに溶解し、これを上記透光性基板上に回転数を適当に変化させながら平

実施例1 A成分：B成分：C成分：D成分=6.7：1.5：5：1.3

実施例2 A成分：B成分：C成分：D'成分=6.5：1.5：5：1.5

実施例3 A成分：B成分：C成分：D成分=5.7：1.5：1.5：1.3

実施例4 A成分：B成分：C成分：D'成分=5.0：1.5：2.0：1.5

【0056】前記保護層形成後30分以内に、300メッシュのスクリーンを用い、この親水性樹脂溶液を、保護層の内外周縁を除いてその上にスクリーン印刷し、前記保護層と同様の条件にて紫外線を照射することにより、厚さ1.5μmの親水性樹脂膜を形成した。

【0057】なお、前記実施例1～4のうち、実施例3と4において使用した親水性樹脂溶液の粘度の経時変化は、表1の通りであった。また、収縮率を比較するため、保護層に用いた紫外線硬化樹脂と親水性樹脂を厚み1.0μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に両方とも厚さ1.5μmで塗布し、紫外線を照射することにより硬化させたところ、保護層に用いた紫外線硬化樹脂の方はたわみ、親水性樹脂膜の方はたわみが生じなかつた。つまり、収縮率は、保護層に用いた紫外線硬化樹脂が親水性樹脂膜より大である。

【0058】

【表1】

均膜厚1.30nmになるようにスピンドルコートし、乾燥させて、色素記録層を形成した。この上に、金をスパッタリングし、厚さ1.00nmの反射層を形成した。

【0053】次にスピンドルコート法により多官能アクリレートモノマーを主成分とする紫外線硬化樹脂(SD-17：大日本インキ製)を塗布し、高圧水銀灯で230mj/cm²の紫外線を照射し、硬化させて、厚さ1.0μmの保護層を形成した。この紫外線硬化樹脂からなる保護層の硬さは、えんぴつ硬度5H/on glass(2H/on PC)である。

【0054】A成分として、光開始剤を含む単官能の紫外線硬化性アミド系アクリレート(SN5X-2833：サンノプロコ製)に、C成分として、2官能で分子量400のポリエチレングリコールジアクリレート(SN5X-2911：サンノプロコ製)を配合した液体中に、B成分として、粉末状のポリビニルピロドン(K90：東京化成工業製)を10重量%配合して充分溶解混合した後、D成分として、この液体中に粒径約4μmの微粉シリカ(XR37B：徳山遭達製、D成分)或はD'成分として、表面に不溶コーティングを施した粒径約4μmのポリビニルピロドン樹脂粒子(KOLIDON CLM：BASF製)を次の割合で配合し、これらを21ポットの12個のボールを入れたボールミルを用い、24時間かけて分散し、親水性樹脂溶液を用意した。

【0055】

実施例1 A成分：B成分：C成分：D成分=6.7：1.5：5：1.3

実施例2 A成分：B成分：C成分：D'成分=6.5：1.5：5：1.5

実施例3 A成分：B成分：C成分：D成分=5.7：1.5：1.5：1.3

実施例4 A成分：B成分：C成分：D'成分=5.0：1.5：2.0：1.5

	粘度(cps)		
	混合直後	6日間後	13日後
実施例3	74000	98000	93000
実施例4	40600	48600	42000

【0059】このようにして形成された親水性樹脂膜の表面状態は、半透明の粗面であり、その表面粗さ(Ra)を触針式表面粗さ測定器(DEKTAK3030：ビーコインスツルメンツインク製)により測定したところ、0.9～0.6μmであった。また、その樹脂の硬さは、何れもえんぴつ硬度4H/on glass(2H/on PC)であった。

【0060】このようにして得られた光情報媒体にEM信号に変調された波長780nmの半導体レーザを、パワー7.8mW、線速1.4m/secにて案内溝に沿って照射することにより、所定の光学的情報を記録した。その後、これら光情報媒体について、温度70°C、湿度85%RHの加速劣化試験を行った。試験開始後100時

間経過した後の親水性樹脂膜の表面を確認したところ、初期状態との変化は見られなかった。比較のため、インクジェット印刷用のOHPシートについても同様の加速劣化試験を行ったところ、試験開始後100時間経過した後の表面には、所々に溶けたような斑点が生じた。

【0061】さらにこの加速劣化試験において、試験前(初期)、試験開始後24時間後のもの及び100時間後のものに、インクジェットプリンタを用い、各々別の

場所に水性黒インクを用いて印刷し、インクジェット印刷性能(IJP性能)を調べた。すなわち、インクジェットプリンタの「」や「■」を印字し、網目状にならずに印字できるかどうかのベタ印字性と、画数の多い漢字を印字し、線の間が潰れずに印字できるかどうかの漢字印字性を調べた。その結果は、表2の通りであった。

【0062】

【表2】

		初期	24時間後	100時間後
実施例1	ベタ印字性	ややかすれ	—	初期よりかすれ多い
	漢字印字性	良好	—	良好
実施例2	ベタ印字性	ややかすれ	—	初期よりかすれ多い
	漢字印字性	良好	—	良好
実施例3	ベタ印字性	良好	良好	良好
	漢字印字性	良好	良好	良好
実施例4	ベタ印字性	良好	良好	ややかすれ
	漢字印字性	良好	良好	良好
OHPシート	ベタ印字性	かすれ	—	初期同様(76時間)
	漢字印字性	良好	—	初期同様(76時間)

【0063】実施例3及び実施例4について、温度70°C、湿度0%RH(DRY)の加速劣化試験を行い、その前後のIJP性能を調べた結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

		初期	100時間後
実施例3	ベタ印字性	良好	良好
	漢字印字性	良好	良好
実施例4	ベタ印字性	良好	ややかすれ
	漢字印字性	良好	良好

【0065】実施例3及び実施例4について、温度70

°C、湿度0%RH(DRY)の加速劣化試験を行い、その前後に測定した光情報媒体の反り角を表4に示す。また、温度23°C、湿度50%RHの標準条件に98時間放置した後の反り角も同様にして表4に示した。なお、反り角は、CD規格に従い、中心からの半径55mmの位置における径方向のものを測定し、その平均値を示した。なお、比較例は、厚さ25μmの保護層を有し、親水性樹脂膜を有しないものである。何れもCD規格で規定した0.6°以下となっている。

【0066】

【表4】

	反り角(°)		
	初期	100時間後	標準条件(98時間)
実施例3	0.05	0.18	0.13
実施例4	0.02	0.17	0.15
比較例	0.02	0.17	0.15

【0067】さらに、光情報媒体の親水性樹脂膜の表面にインクジェットプリンターで前述のようなIJP試験用の印字をし、これを温度70°C、湿度85%RH及び温度70°Cで8時間、湿度0%RH(DRY)の条件で100時間の加速劣化試験を行い、印字のかすれやにじみを確認したところ、何れのものも殆どにじみやかすれ

を見ることはできなかった。また、親水性樹脂膜の表面に印字後、3分後に手で印刷面を擦ってみたが、かすれ等は生じなかった。

【0068】保護層と親水性樹脂膜との間の接着性を比較するため、剥離試験(基盤目試験)を行った結果、保護層部分においては、97/100であったのに対し、

親水性樹脂膜部分においては100/100であった。さらに、保護膜形成後1時間（本実施例において活性が失われない限界時間）、2時間、24時間のそれぞれの時間経過後に親水性樹脂膜を形成した以外は実施例3と

同様にして得た光情報媒体の接着性を上記と同様の試験にて評価した結果、表5の通りであった。

【0069】

【表5】

	1時間	2時間	24時間
保護層部分	97/100	97/100	97/100
親水性樹脂膜部分	100/100	98/100	98/100

【0070】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の光情報媒体の製造方法によれば、光情報媒体の保護層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ良好に形成することができ、しかも記録部分の保護機能に優れた光情報媒体を容易に得ることができる製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例により得られる光情報媒体の外観斜視図である。

【図2】同実施例により得られる光情報媒体の要部模式縦断面図である。

【図3】光情報媒体の表面にインクジェットプリンタを用いて印刷するときに使用するホルダと光情報媒体との

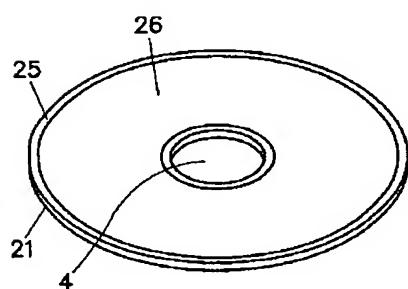
分解斜視図である。

【図4】本発明の実施例に用いられるインクジェットプリンタを示す要部模式断面図である。

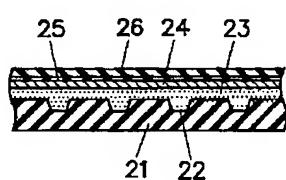
【符号の説明】

- 2 光情報媒体
- 4 クランプ孔
- 21 透光性基板
- 22 案内溝
- 23 色素記録層
- 24 反射層
- 25 保護層
- 26 親水性樹脂膜

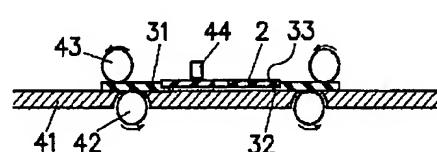
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

